

Характеристики твердого остатка процесса пиролиза резинотехнических отходов, паровой и двухстадийной — углекислотной и паровой активации

Вероника Зиннуровна Горина✉, Александр Романович Богомолов, Никита Дмитриевич Вилисов, Константин Юрьевич Ушаков, Сергей Сейфудинович Азиханов, Сергей Александрович Шевырёв

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачёва, Кемерово, Россия

Контакт для переписки: gorinavz@kuzstu.ru✉

Аннотация. В работе представлены результаты, полученные в процессе пиролизической переработки отходов резинотехнических изделий в условиях температур 550 °С и 600 °С и максимального выхода твердой фазы, соответственно, 64,91 мас.% и 55,91 мас.%. Далее твердый остаток подвергнут активации как паровой, при температурах 700–900 °С, так и двухэтапной активации: в среде CO₂ при температурах 940–980 °С с последующей паровой активации при температуре 900 °С. Проведен анализ ИК-спектров твердых остатков после паровой и двухстадийной активации. Получены результаты текстурных характеристик твердого остатка после двухэтапного процесса пиролиза при температуре 600 °С и парового активирования при температуре 900 °С: удельная поверхность 69,03 м²/г и адсорбционное поглощение по метиленовому голубому — 101 мг/г. Твердая фаза после пиролизической обработке (600 °С), углекислотной активации (940 °С) и паровой активации (900 °С) имеет удельную поверхность 109,5 м²/г. Величина адсорбционной емкости по метиленовому голубому составила 73,5 мг/г, по йоду — 44,4%.

Ключевые слова: резинотехнические отходы, крупногабаритные шины, пиролизический метод, углекислотная и паровая активация, удельная поверхность, адсорбционная активность, сорбент.


Цитирование: Горина В. З., Богомолов А. Р., Вилисов Н. Д., Ушаков К. Ю., Азиханов С. С., Шевырёв С. А. 2026. Характеристики твердого остатка процесса пиролиза резинотехнических отходов, паровой и двухстадийной — углекислот-

ной и паровой активации // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 12. № 1 (45). С. 6–24. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2026-12-1-6-24>

Поступила 03.10.2025; одобрена 01.12.2025; принята 02.12.2025

Characteristics of the solid residue of the pyrolysis process of rubber waste, steam, and two-stage carbon dioxide and steam activation

Veronika Z. Gorina , Alexander R. Bogomolov,
Nikita D. Vilisov, Konstantin Yu. Ushakov,
Sergey S. Azikhanov, Sergey A. Shevyryov

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia
Corresponding author: gorinavz@kuzstu.ru 

Abstract. The article shows the results obtained during the pyrolytic processing of waste rubber products at temperatures of 550 °C and 600 °C and the maximum yield of the solid phase, respectively, 64.91 wt.% and 55.91 wt.%. Next, the solid residue was subjected to both steam activation at temperatures of 700–900 °C and two-stage activation: in a CO₂ environment at temperatures of 940–980 °C, followed by steam activation at a temperature of 900 °C. The IR spectra of solid residues after steam and two-stage activation are analyzed. The results of the textural characteristics of the solid residue after a two-stage pyrolysis process at a temperature of 600 °C and steam activation at a temperature of 900 °C were obtained: specific surface area 69.03 m²/g and adsorption by methylene blue — 101 mg/g. The solid phase after pyrolytic treatment (600 °C), carbon dioxide activation (940 °C) and steam activation (900 °C) has a specific surface area of 109.5 m²/g. The value of the adsorption capacity for methylene blue was 73.5 mg/g, for iodine — 44.4%.

Keywords: rubber waste, large-sized tires, pyrolytic method, carbon dioxide and steam activation, specific surface area, adsorption activity, and sorbent.

Citation: Gorina V. Z., Bogomolov A. R., Vilisov N. D., Ushakov K. Yu., S. S. Azikhanov, Shevyryov S. A. (2026). Mathematical modeling of heat losses for field natural gas gathering systems. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 12(1), 6–24. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2026-12-1-6-24>

Received 03.10.2025; Reviewed 01.12.2025; Accepted 02.12.2025

Введение

Переработка отходов имеет существенное значение в снижении уровня загрязнения окружающей среды, сохранении природных ресурсов и содействии устойчивому развитию. Одним из видов отходов, наиболее стойких к разложению в условиях окружающей среды, являются резинотехнические отходы (РТО), ежегодный прирост которых составляет не менее 800 тыс. тонн. При этом отработанные шины огнеопасны и не подвержены разложению более 100 лет [Labaki, 2017, Piotrowska, 2019]. Среди различных методов термохимические процессы выделяют как эффективный способ извлечения ценных продуктов [Quek, 2012, Бухаркина, 2023]. Пиролиз отработанных шин является технически осуществимым способом извлечения ценных продуктов, таких как горючие газы, жидкое топливо и ценные химические компоненты в составе пиролизной жидкости и твердый углеродный остаток [Mui, 2004, Makarov, 2008, Kamaletdinov, 2024]. Важными показателями углеродного остатка после его активации являются удельная поверхность, объем и размер пористой структуры, обеспечивающие сорбционную способность по отношению к широкому спектру веществ [Safin, 2023, Perederiy, 2011]. Различают активацию, осуществляемую физическими (парогазовыми) и химическими методами. Результатом химической активации является твердый остаток с высокой активностью, содержащий в своем составе неорганические примеси, и, следовательно, требующий стадии очистки, что повышает стоимость проведения процесса. Парогазовый метод не требует дополнительной обработки, однако получаемый продукт имеет меньшую удельную поверхность, с достаточно высокой сорбционной активностью [Chu, 2018].

С целью получения твердого остатка с требуемыми характеристиками проводят пиролиз и последующую активацию, в процессе которой обработку осуществляют водяным паром или оксидом углерода (IV), при этом температура должна составлять от 700 до 1000 °С. Таким образом происходит образование сорбента из твердого остатка после выгорания части органического материала с развитой пористой структурой, и полученные активированные образцы характеризуют удельной поверхностью, объемом и диаметром пор [Mirsalimova, 2021, Yurchenko, 2020].

Для получения активированного углерода наиболее высокого качества осуществляют регулировку параметров, таких, как температура, время активации, расход пара или газа. Известно, что при использовании водяного пара удельная поверхность возрастает в среднем на 16%. В случае диоксида углерода можно наблюдать аналогичный результат при условии увеличения температуры с 700 до 850 °С, и для максимального выхода активированного карбонизата необходимо проводить процесс активации с минимальным временем [Hieu, 2018, Laptev, 2017].

Также известно, что избыточный расход водяного пара приводит к снижению удельной поверхности [Ажау, 2009]. В [Hsisheng, 1995] показано исследование по получению активированного углерода, полученного в ходе пиролиза изношенных шин. Твердый остаток, активированный в среде CO₂, имеет удельную поверхность около 800 м²/г.

Целью данной работы является получение закономерности влияния температурного режима обработки твердого остатка (карбонизата) резиновых отходов от паровой активации и/или паровой с последующей углекислотной активации.

Методы

В работе была использована измельченная резиновая крошка отходов крупногабаритных шин карьерных самосвалов (компании АО «УК «Кузбассразрезуголь» классом крупности 2–3,5 мм и АО ХК «СДС-Уголь» фракции 1–3 мм и 2–4 мм. Анализ исходной резиновой крошки представлен в табл. 1 с использованием элементного анализатора Flash 2000 (Thermo fisher scientific). Относительная погрешность при проведении технического анализа не превышала $\pm 1\%$.

Таблица 1. Характеристики исходного сырья

Table 1. Characteristics of the raw material

Образец	Технический анализ (мас%)			Элементный анализ (масс.%, в пересчете на <i>daf</i>)					Атомное отношение Н/С	Q_i^r (МДж·кг ⁻¹)
	W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	Н	С	O^b		
Резиновая крошка АО «УК «Кузбассразрезуголь»	0,5	7,6	60,6	86,6	8,0	1,4	1,7	2,3	1,11	27,0
Резиновая крошка АО ХК «СДС-Уголь»	0,9	5,8	69,8	89,3	8,8	0,4	1,3	0,2	1,18	38,4

Примечание: W^a — влажность аналитическая; A^d — зольность — на сухую массу; V^{daf} — выход летучих веществ сухой беззольной массы (*daf*); Q_i^r — низшая теплота сгорания; O^b — расчет по разности.

Note: W^a — analytical moisture; A^d — ash content — per dry weight; V^{daf} — yield of volatile substances of dry ash-free mass (*daf*); Q_i^r — lowest calorific value; O^b — calculation by difference.

Процессы пиролиза и дальнейшей углекислотной активации проводили на экспериментальной установке, включающей реактор проточного типа объёмом 275 см³, который показан на рис. 1.

Отработанные автомобильные шины в виде измельченной резиновой крошки массой 80 г загружали в реактор 5. Измерение температуры в реакторе осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары измерителем-регулятором ТРМ1 (Россия, ОВЕН). Нагрев внутреннего пространства реактора при пиролитическом процессе осуществляли с интенсивностью в пределах 10–12 °С/мин в отсутствие окислительной среды. При температуре выше 300 °С происходило начало выхода летучих веществ. Тяжелые углеводороды подвергались конденсации в конденсаторе 6, а легкие компоненты после сепаратора-отделителя 7 подвергались анализу с использованием газоанализатора ТЕСТ-1 (Россия, Бонер). Углеводороды, поступающие на анализ в опти-

ческий датчик метановый CH_4 определяет и $\text{C}_2\text{--C}_4$, которые суммирует. По принципу метода обратного теплового баланса котельного агрегата, из 100% вычитаем сумму показаний всех имеющихся компонентов в пиролизном газе, получаем так называемую метановую группу, состоящую из легких углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$. Тяжелые углеводороды были подвергнуты конденсации, которые образуют пиролизную жидкость. Окончанием процесса пиролиза считалось завершение выхода летучих, определяемое по барабанному счетчику. Выгрузку твёрдого углеродного остатка производили на остывшем реакторе и взвешивали с помощью аналитических весов ВСА-200/0,1 (Россия, Невские весы), после чего осуществляли переход к углекислотной активации твёрдого углеродного остатка.

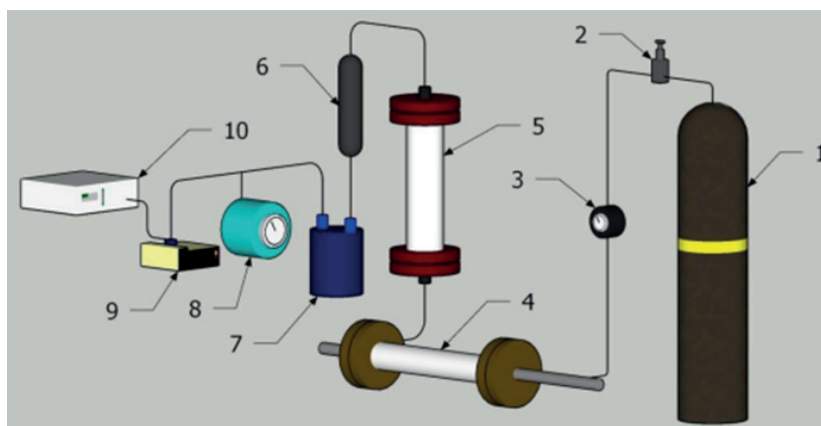


Рис. 1. Схема экспериментальной установки пиролиза и углекислотной активации: 1 — баллон с CO_2 ; 2 — редуктор с подогревом выходящего газа; 3 — расходомер; 4 — дополнительный подогрев CO_2 ; 5 — реактор пиролиза и углекислотной активации; 6 — теплообменник-конденсатор тяжелых углеводородов; 7 — сепаратор-отделитель; 8 — барабанный счётчик газа; 9 — перистальтический насос; 10 — газоанализатор ТЕСТ-1

Fig. 1. Scheme of the experimental pyrolysis and carbon dioxide activation unit: 1 — CO_2 cylinder; 2 — reducer with heated outlet gas; 3 — flowmeter; 4 — additional heating of CO_2 ; 5 — pyrolysis and carbon dioxide activation reactor; 6 — heat exchanger-condenser of heavy hydrocarbons; 7 — separator; 8 — drum gas meter; 9 — peristaltic pump; 10 — gas analyzer TEST-1

Процесс активации начинали с открытия крана 2 на баллоне 1 и подачей предварительно нагретого в подогревателе 4 до $100\text{ }^\circ\text{C}$ газифицирующего агента CO_2 . Расход углекислого газа был постоянен и соответствовал $0,1\text{ л/мин}$. Расход образующегося в процессе реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ угарного (генераторного) газа при температурах выше $940\text{--}980\text{ }^\circ\text{C}$ измеряли барабанным счётчиком 8. Известно, что осуществление реакции возможно при достижении температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$, при этом степень превращения CO_2 в CO в данном случае достигает 80% [Н. А. Глинка, 2003]. При дальнейшем повышении температуры до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ концентрация CO в составе газа возрастает

[И. Н. Зубков, 2023]. Для материального баланса суммировали часть газа, отобранного для анализа перистальтическим насосом 9, направляемого в газоанализатор 10 для контроля состава образующихся газообразных продуктов.

Двухстадийный этап активации твердого остатка заключался в том, что после углекислотной активации проводили паровую активацию на установке, схема которой представлена на рис. 2.

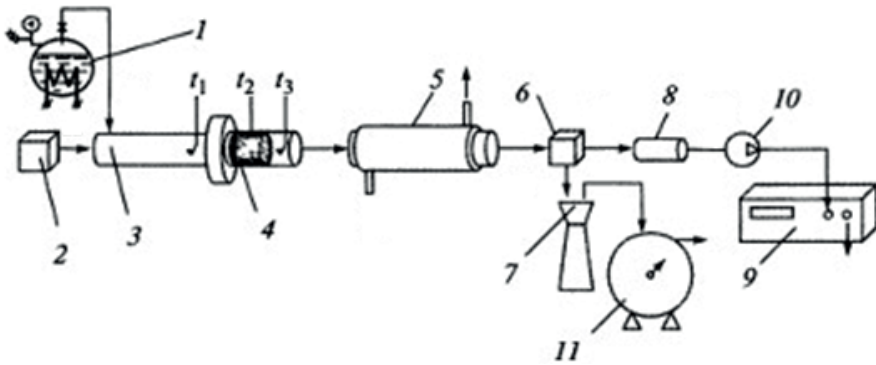


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для проведения процесса паровой активации: 1 — генератор водяного пара; 2 — электролизная установка для генерации горючей смеси; 3 — смеситель водород-кислородной смеси и водяного пара низкой температуры; 4 — зона реакции водяного пара с карбонизатом резины после пиролиза; 5 — охладитель-конденсатор водяного пара; 6 — сепаратор; 7 — сборник конденсата; 8 — каплеотделитель; 9 — газоанализатор ТЕСТ-1; 10 — перистальтический насос; 11 — барабанный счетчик газа

Fig. 2. Scheme of the experimental setup for the steam activation process: 1 — steam generator; 2 — electrolysis plant for generating a combustible mixture; 3 — mixer of a hydrogen-oxygen mixture and low-temperature steam; 4 — steam reaction zone with rubber carbonate after pyrolysis; 5 — water vapor condenser cooler; 6 — separator; 7 — condensate collector; 8 — droplet separator; 9 — TEST-1 gas analyzer; 10 — peristaltic pump; 11 — drum gas meter

Полученные образцы после пиролиза подвергали паровой активации в виде плотного слоя частиц, подвергнутых воздействию перегретого водяного пара без доступа кислорода, подаваемого из парогенератора 1.

При одностадийной активации полученного карбонизата из резиновой крошки после пиролиза в среде высокотемпературного водяного пара масса навески твердого углеродного остатка (карбонизата) составляла 6 грамм. Активацию проводили при температурах пара 700, 800, 850 и 900 °С. Время выдержки составило 10 минут.

Для измерения удельной поверхности твердого пористого остатка при одностадийной и двухстадийной активации использован автоматический анализатор удельной поверхности и пористости ЗР Сунс. Массовую долю золы и влаги определяли по ГОСТ 55661-2013, ГОСТ 52911-2013. Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому производили с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 показан материальный баланс процесса пиролиза (фр. 2–3,5 мм) при температурах 550 °С и 600 °С с выходом твердого углеродосодержащего остатка, пиролизного газа и жидких конденсированных углеводородов.

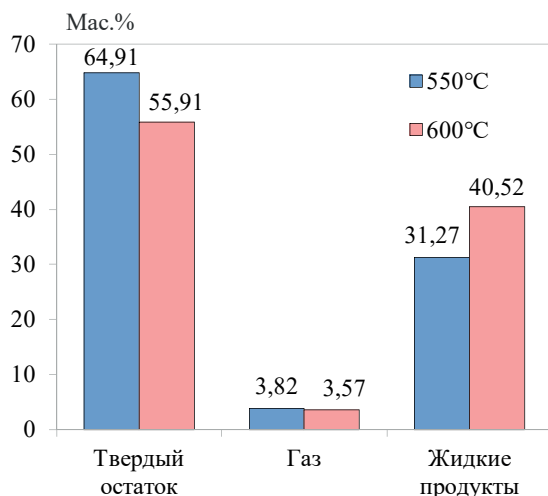


Рис. 3. Материальный баланс процесса пиролиза резиновой крошки

Fig. 3. Material balance of the pyrolysis process of rubber crumbs (2–3,5 mm)

Наибольший выход твердого остатка получен при температуре 550 °С.

Выход газообразных продуктов составляет не более 4 мас.%. С повышением температуры термообработки содержание пиролизной жидкости возрастает. Результат проведенного элементного анализа твердого остатка показан в табл. 2.

Таблица 2. Элементный состав твердого углеродного остатка

Table 2. Elemental composition of solid products

Температура обработки, °С	Образец твердого остатка	A ^a , мас.%	Элементный анализ, мас. %, в пересчете на daf				
			C	H	N	S	O ^b
550 °С	П1	14,31	94,21	1,08	0,43	3,59	0,69
600 °С	П2	13,24	94,58	1,13	0,39	3,4	0,5

Как видно из табл. 1 (данные элементного анализа исходного сырья) и табл. 2 (твердый продукт процесса пиролиза), значительную долю серы содержит твердый остаток. Увеличение содержания серы происходит с 1,7 до 3,59 мас. % (по результатам с использованием элементного анализатора Flash 2000). Для анализа состава твердого остатка

после пиролиза на рис. 4 приведены изображения ИКФП-спектров исходной резины и твердых остатков после пиролиза при температуре 600 °С.

Из рис. 4а, б видно, что ИК-полоса в области 570–740 см⁻¹ относится к валентным колебаниям C-S [Grinenko, 2014]. Возникновение данной полосы происходит за счет неорганических примесей, таких как добавки серы и аморфного диоксида кремния (SiO₂), используемых при изготовлении резины для автомобильных покрышек. Также, в исходном образце выделены несколько участков инфракрасного поглощения: 1000–1260 см⁻¹ соответствуют валентным C-O связям; 1480–1660 валентным C-C связям; 1645–1775 и 3200–3400 см⁻¹ соответствуют валентным C=O связям; 2845–2975 см⁻¹ соответствуют валентным C-H связям.

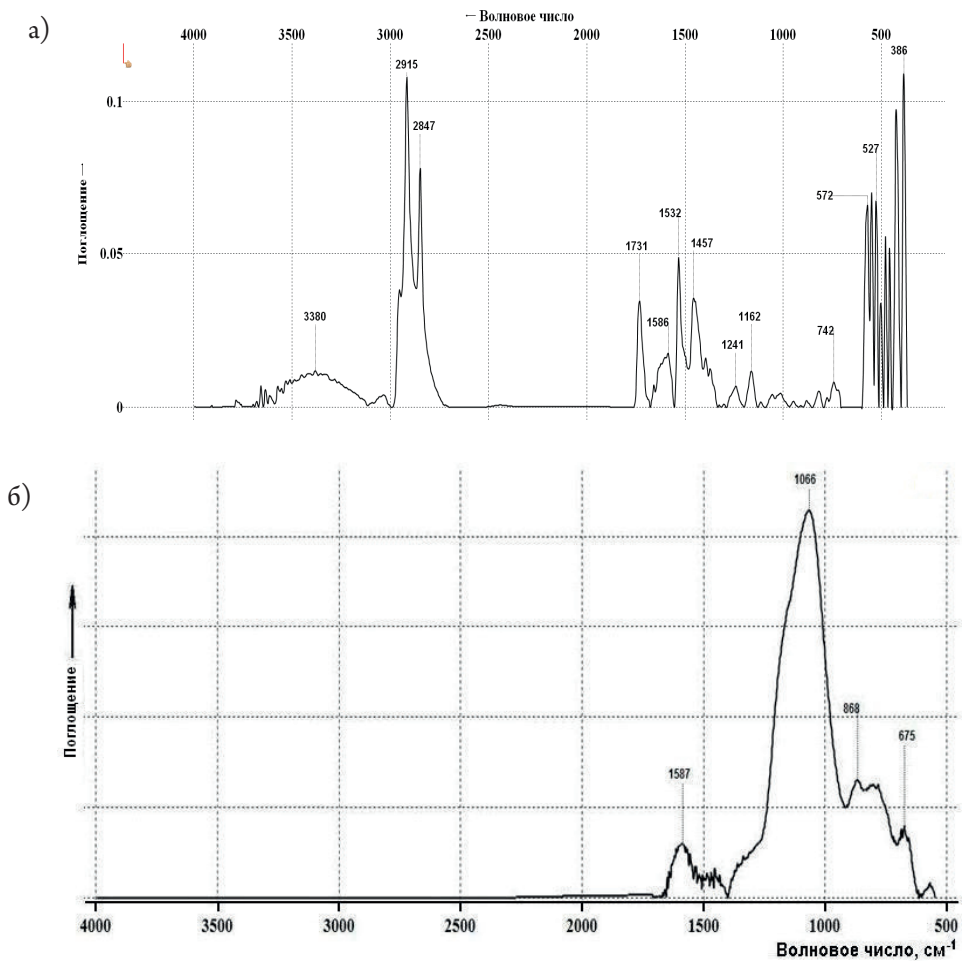


Рис. 4. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием: а — исходной резиновой крошки; б — твердых продуктов пиролиза при температуре 600 °С

Fig. 4. Fourier-transform infrared spectra: а — initial rubber crumb; б — solid pyrolysis products at a temperature of 600 °С

По завершении процесса пиролиза резинотехнических отходов твердый остаток не имеет участков, соответствующих С–Н связям, следовательно, алкановые, алкеновые и ароматические углеводородные соединения находятся в конденсированных жидких углеводородах. В карбонизате отмечено проявление валентных С–S, С–О и С–С связей и $720\text{--}900\text{ см}^{-1}$, соответствующих внеплоскостным $C_{\text{аром}}\text{--H}$ связям.

Приведен характерный состав пиролизного газа, полученного в процессе пиролиза резиновой крошки фр. 1–3 мм при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$:

CO... ..2,2%
CO₂... ..0,4%
CH₄... ..44,5%
H₂... ..51,0%
O₂... ..1,9%

Наибольший выход H₂ и CH₄ согласуется с ранее проведенными исследованиями [Mouneir, 2024]. При этом авторы говорят о достаточной теплотворной способности пиролизных газов для поддержания процесса пиролиза. Следует отметить, что гранулометрический состав и указанный диапазон температур практически не оказывают влияние на состав H₂ и CH₄.

Полученная пиролизная жидкость обладает топливными свойствами, аналогичными легкому мазуту поскольку имеет достаточно высокую теплотворную способность $40\text{--}43\text{ МДж/кг}$ [Zuev, 2024].

Паровая активация

Полученный твердый остаток после паровой активации представляет собой хрупкое вещество тѐмно-серого цвета неравномерной дисперсности фракционного состава с металлическим блеском и обладает ярко выраженной окрашивающей способностью. Проведен элементный анализ состава сухой беззольной массы твердого остатка после паровой активации:

C... ..78,55 %
H... ..0,54 %
N... ..0,32 %
S... ..2,74 %
O... ..17,85 %

Для определения свойств твердого остатка после пиролиза при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующей паровой активации были записаны ИК-спектры, показанные на рис. 5.

Из рис. 5а-в видно, что в каждом образце содержатся гидроксильные группы ($3440\text{--}3550\text{ см}^{-1}$), поскольку при обработке водяным паром на поверхности пор происходит образование кислородосодержащих групп.

Полосы поглощения $1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, их интенсивность свидетельствует о колебаниях С=C связей в графеновых слоях углеродного каркаса твёрдого остатка.

Данные в области ИК-полос $1050\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о суперпозиции нескольких полос поглощения, которые относятся к валентным колебаниям эфирных С–О–С связей, а также Si=O и/или S=O связей в минеральной части.

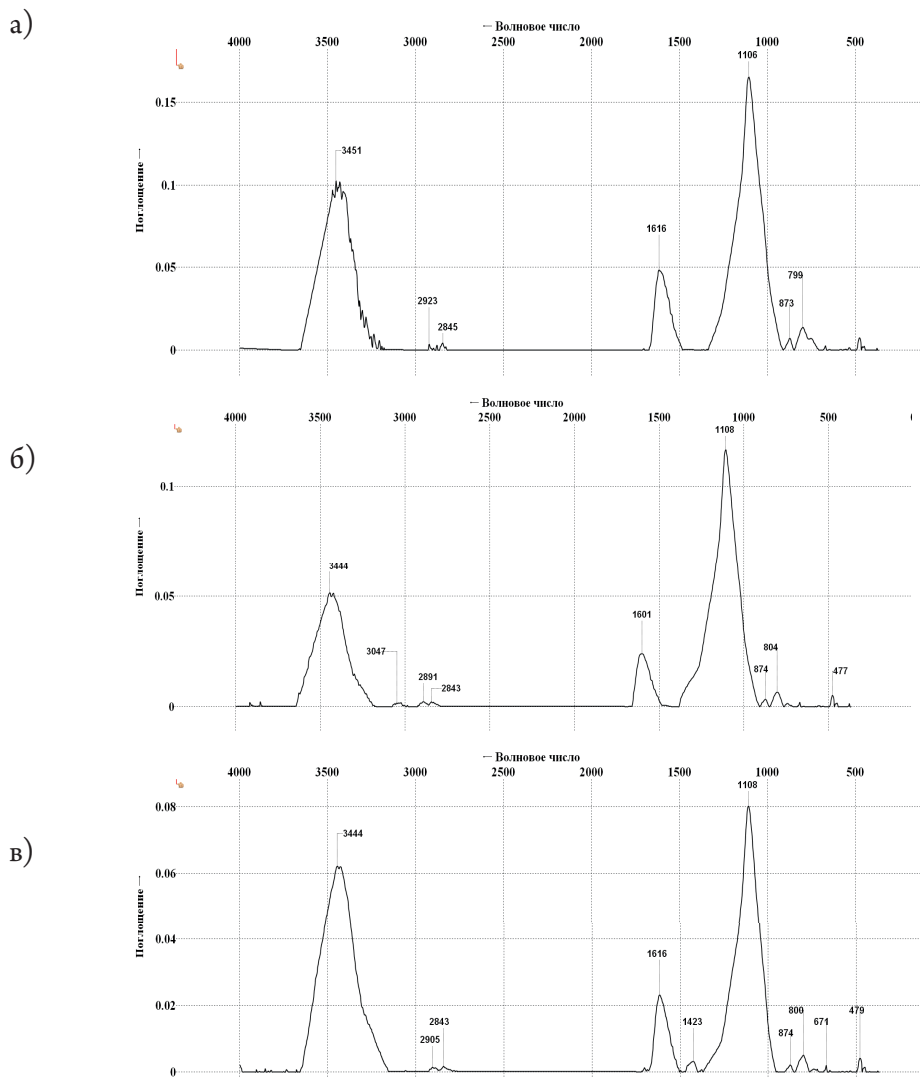


Рис. 5. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием твердых углеродосодержащих остатков после термической обработки водяным паром при различных температурах: а — 700 °С; б — 800 °С; в — 900 °С

Fig. 5. Fourier-transform infrared spectra solid carbon-containing residues after steam activation at temperatures: а — 700 °С; б — 800 °С; в — 900 °С

Двухстадийная активация твердого остатка

Двухстадийную активацию твердого остатка, включающую углекислотную активацию при температурах 940, 960, 980 °С и последующую паровую активацию, осуществляли при температуре 900 °С, поскольку при данной температуре характеристики сорбента

имеют наиболее высокие показатели. Полученный технический углерод представляет собой материал тѐмно-серого цвета неравномерной дисперсности фракционного состава с металлическим блеском и ярко выраженной окрашивающей способностью и достаточной крепостью. Проведен элементный анализ состава сухой беззольной массы твердого остатка после двухстадийной активации:

С... ..80,51 %

Н... ..0,44 %

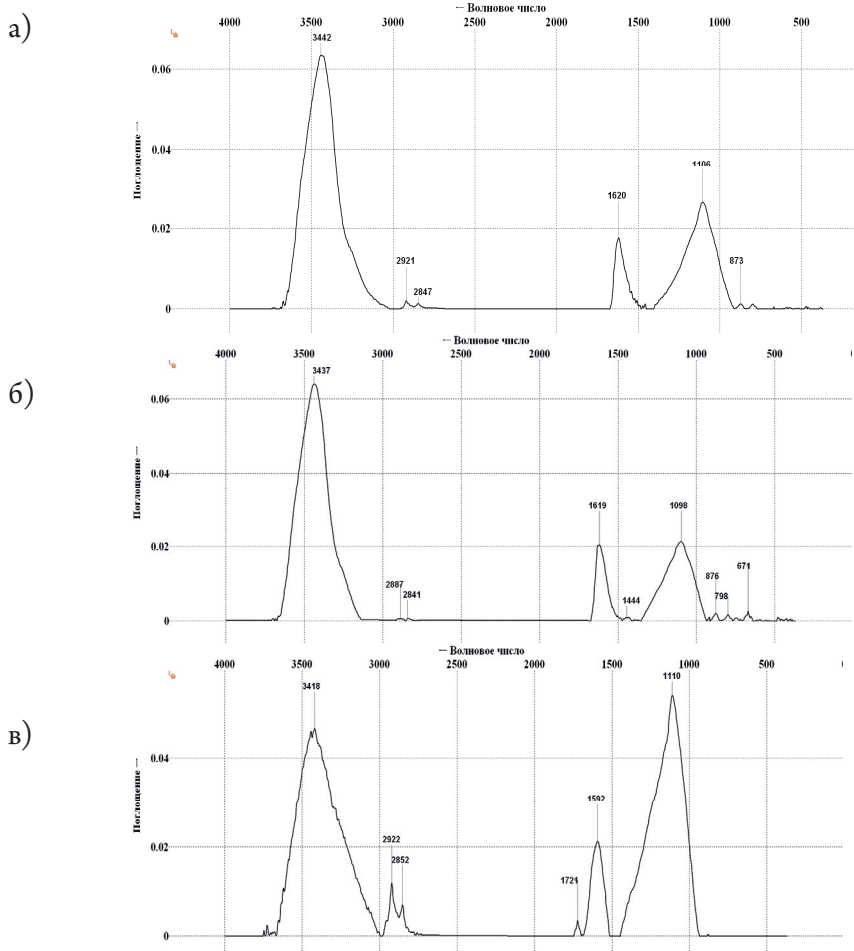
N... ..0,26 %

S... ..2,38 %

O... ..16,41 %

Содержание углерода с проведением двухстадийной активации увеличилось, при этом содержание остальных компонентов изменилось в меньшую сторону.

ИК-спектры образцов тѐрдого углеродного остатка (ТУО) после двухстадийной активации, изображены на рис. 6.



г)

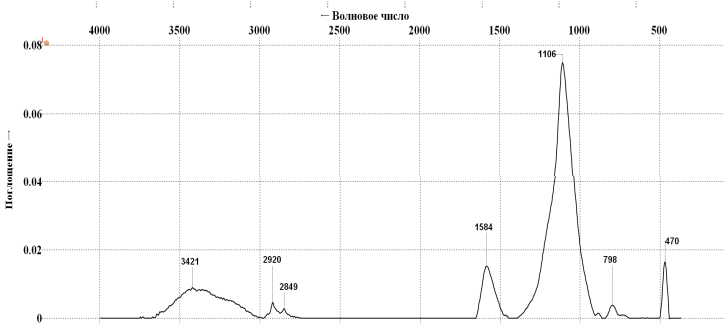


Рис. 6. ИК-спектры твердого остатка после пиролизического процесса и двухэтапного углекислотного и парового воздействия: а — ТУО после пиролиза при температуре 550 °С, углекислотной активации при температуре 940 °С и паровой активации при температуре 900 °С; б — ТУО после пиролиза при температуре 550 °С, углекислотной активации при температуре 960 °С и паровой активации при температуре 900 °С; в — ТУО после пиролиза при температуре 600°С, углекислотной активации при температуре 940°С и паровой активации при температуре 900 °С; г — ТУО после пиролиза при температуре 600°С, углекислотной активации при температуре 980°С и паровой активации при температуре 900 °С

Fig. 6. Infrared spectra of the solid residue after pyrolysis, carbon dioxide activation, and steam activation: а — solid carbon residue after pyrolysis at 550 °С, carbon dioxide activation at 940 °С and steam activation at 900 °С; б — solid carbon residue after pyrolysis at 550 °С, carbon dioxide activation at 960 °С and steam activation at 900 °С; в — solid carbon residue after pyrolysis at 600°С carbon dioxide activation at 940 °С and steam activation at 900 °С; г — solid carbon residue after pyrolysis at 600°С, carbon dioxide activation at 980 °С and steam activation at 900 °С

Согласно рис. 6 а-в, в твердом остатке присутствуют гидроксильные группы (3415 ~ 3540 см^{-1}), однако в процессе углекислотной активации при достижении температуры 980 °С происходит их снижение.

Области поглощения 1590~1610 см^{-1} соответствуют колебаниям связей ($\text{C}=\text{C}$) в графеновых слоях углеродного твердого каркаса. В области полос 1050~1100 см^{-1} — это суперпозиция нескольких полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям эфирных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связей, а также связям $\text{Si}=\text{O}$ и/или $\text{S}=\text{O}$, присутствующим в минеральной части, причем с повышением температуры пиролиза с 550 до 600 °С они возрастают.

Результаты определения адсорбционной активности по метиленовому голубому ($X_{\text{метл}}$, мг/г) и йоду ($X_{\text{йодл}}$, %), размера пор (D , нм) и удельной поверхности (F_y , $\text{м}^2/\text{г}$) сведены в табл. 3. Сокращенные названия после обработки резиновой крошки: ПА — пиролиз и паровая активация (цифра — номер образца); Г — газификация углекислотная после пиролиза (цифра — номер образца); ПГПА — пиролиз + газификация углекислотная + паровая активация (цифра — номер образца).

Таблица 3. Сводные результаты исследований
Table 3. Summary of research results

Обра- зец	Время вы- держки, мин	Фрак- ция, мм	$T_{\text{пир}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{газ}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пар}},$ $^{\circ}\text{C}$ / Общ. рас- ход пара, л/мин	F_y м ² /г	$D,$ нм	$X_{\text{мет}},$ мг/г	$X_{\text{вод}},$ %	Влаж- ность, %
Паровая активация										
ПА4	10	2-4	600		700	67,4	68,3	69,8	40,0	1,21
ПА5	10	2-4	600		800	66,0	67,8	85,7	40,1	1,12
ПА6	10	2-4	600		850	66,7	66,7	94,2	40,6	1,24
ПА7	10	2-4	600		900	69,0	69,4	101,0	40,9	0,98
Углекислотная и паровая активация										
Г7	70	2-3,5	550	940		57,5	69,5	96,1	46,9	0,76
Г8	70	2-3,5	550	960		49,7	66,4	88,8	45,7	0,79
Г28	70	2-4	600	940		85,6	60,7	89,8	43,3	0,88
Г30	70	2-4	600	980		58,9	67,4	87,6	42,5	0,91
Г58	30	1-3	600	940		33,6	68,3	100,4	41,8	0,95
ПГПА1 (Г7)	10	2-3,5	550		900/110	77,9	54,2	77,5	47,0	1,25
ПГПА2 (Г8)	10	2-3,5	550		900/109	67,8	67,3	80,6	47,1	1,15
ПГПА3 (Г28)	10	2-4	600		900/111	87,9	59,4	79,1	45,9	1,21
ПГПА4 (Г30)	10	2-4	600		900/109	84,4	69,1	65,6	43,3	1,10
ПГПА5 (Г58)	10	1-3	600		900/107	109,5	54,8	73,5	44,4	1,23

С повышением температуры с 700 °С до 900 °С паровой активации твердого остатка адсорбционная активность по метиленовому голубому возрастает, удельная поверхность образцов практически не изменилась. При температуре 960 °С углекислотной и последующей паровой активации адсорбционная активность образцов по метиленовому голубому 80,6 мг/г и йоду 47,1% достигает максимального значения. Содержание влаги всех образцов не превышает 2%, что говорит о пригодности использования твёрдого остатка после термообработки резиновой крошки в качестве сорбента. После двухстадийной активации образцов значения удельной поверхности для всех исследуемых образцов выше. Диаметры пор после двухстадийной активации в некоторых случаях имеют меньшие значения относительно углекислотной активации, что, вероятно, связано с образованием гидроксильных групп на поверхности пор.

Сопоставляя полученные результаты с имеющимися на рынке, стоит отметить, что известен активированный уголь для очистки сточных вод, имеющий адсорбцион-

ную активность по йоду 10-45%, что согласуется с данными табл. 3 [УралХимСорб, 2025].

Кроме того, авторами [М. Л. Щипко и др., 2008] испытаны углеродные адсорбенты, полученные методом карбонизации и парогазовой активации, и имеющие адсорбционную активность по метиленовому голубому от 27 мг/г до 101,3 мг/г в зависимости от типа адсорбента, и по результатам испытаний показано, что образцы могут применяться на предприятиях химической, нефтехимической и углеперерабатывающей промышленности. Из табл. 3 видно, что адсорбционная активность по метиленовому голубому всех образцов находится в указанном диапазоне, что позволяет предположить о возможности использования твердого остатка пиролиза и последующего этапа двухстадийной активации в качестве сорбента.

В настоящем исследовании твердый остаток после двухстадийной активации был подвергнут испытанию прочности на истирание по ГОСТ 16188-70, которая составила 96,88%. Также были проведены испытания по очистке воды с использованием полученного твердого остатка и известного на рынке угольного сорбента МИУ-С, который используется для очистки шахтных вод на угледобывающих предприятиях Кузбасса [Ягодина Т. В., 2019]. Результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4. Результаты очистки воды

Table 4. Water purification results

№ п/п	Показатель	Исходная вода, мг/дм ³	МИУ-С, мг/дм ³	Твердый остаток после активации, мг/дм ³
1	Нефтепродукты	менее 0,005/–	менее 0,005	менее 0,005/–
2	Железо общее	0,43/0,10	0,32/0,08	0,32/0,08
3	ХПК	менее 10,0/–	менее 10,0/–	менее 10,0/–
4	Аммиак и ионы аммония (по азоту)	0,85/0,17	0,96/0,16	0,85/0,17
5	Нитрит-ионы	0,065/0,033	0,068/0,034	0,067/0,34
6	Ортофосфаты	менее 0,01/–	менее 0,01/–	менее 0,01/–

Результат/погрешность

Из табл. 4 видно, что показатели воды с использованием твердого остатка, полученного двухстадийной активацией, после очистки имеют подобные значения с показателями МИУ-С такими, как нефтепродукты, железо общее, ХПК и ортофосфаты. Содержание аммиака и ионов аммония осталось прежним, однако по сравнению с МИУ-С можно наблюдать более предпочтительный результат. Практически одинаковые показатели нитрит-ионов в воде отмечено после испытания сорбента МИУ-С и твердого остатка после паровой и углекислотной активации.

Заключение

1. Получены образцы твердого остатка (карбонизата) после пиролиза резиновой крошки при температурах 550 °С и 600 °С с наибольшим выходом твердого остатка при температуре 550 °С. В составе газовой фазы основными компонентами являются водород и метан.

2. В результате паровой активации карбонизата при температуре 900 °С после пиролитического воздействия при температуре 600 °С получен образец, имеющий удельную поверхность 69,03 м²/г при адсорбционном поглощении по метиленовому голубому 101 мг/г.

3. Выполнена двухэтапная активация твердого остатка после пиролитического воздействия, включающая углекислотную при температурах 940, 960, 980 °С, и в водяном паре при температуре 900 °С. Показано, что при температуре 600 °С пиролитической стадии и углекислотном воздействии при температуре 940 °С удельная поверхность твердого образца имеет наибольшее значение 110 м²/г. Адсорбционная активность по метиленовому голубому составляет 73,5 мг/г, по йоду — 44,4%. По результатам двухстадийной активации удельная поверхность образцов увеличилась по сравнению с твердым остатком, полученным в результате паровой и углекислотной активации по отдельности. Также стоит отметить, что твердый остаток после паровой активации был достаточно хрупким, при двухстадийном процессе наблюдалось повышение прочности твердого остатка. Прочность на истирание составила 96,88%.

4. Влияние гранулометрического состава исходной резиновой крошки и указанного диапазона температур пиролиза 550-600 °С на состав Н₂ и СН₄, который составляет: по водороду около 51 об.%, а по метану — 44 об.%, незначительно.

Список источников

- Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В., Тарханова И. Г., Коновалов А. В. 2023. Переработка твердого остатка пиролиза автомобильных шин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. Т. 334. № 8. С.79–90.
- Гриненко Е. В., Рябухин Д. С., Васильев А. В. 2014. Инструментальные методы анализа органических соединений. Инфракрасная спектроскопия: методические указания. СПб.: СПбГЛТУ. 60 с.
- Зуев М. В., Абулханов В. И., Горина В. З. 2024. Исследование температуры замерзания пиролизной жидкости // Энергетика и энергосбережение: Теория и практика. С. 149.1–149.7.
- Камалетдинов И. И. 2024. Эффективная и экологичная система переработки отработанных шин методом пиролиза // Вестник науки и образования. № 3–1 (146). С. 13–15.
- Лаптев В. А., Скурихин В. М., Никитин А. Д., Рыжков А. Ф. 2017. Исследование паровой активации древесного угля в реакторе с внешним нагревом // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. С. 834–838.
- Макаров А. В. 2008. Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза // Вестник ТОГУ. №1 (8). С. 247–258.

- Мирсалимова С. Р., Салиханова Д. С., Карабаева М. И. 2021. Изучение свойств и методов активации углеродсодержащего сырья (Обзор) // *Universum: Технические науки*. № 4-4 (85). С. 24–26.
- Нгуен Мань Хиеу. 2018. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратное обеспечение // Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. 190 с.
- Общая химия. Учеб. пособие для ст. нехимических специальностей / Н.Л. Глинка. М.: Интеграл-Пресс. 2003. 687 с.
- Патент № 2721696 С1 Российская Федерация, МПК С10В 49/04, С01В 32/312. Способ переработки пиролизного кокса с получением активированного угля парогазовой активацией. № 2020109337: заявл. 03.03.2020 / опубл. 21.05.2020 / Юрченко Ю. Ф.; заявитель: Юрченко Ю. Ф.
- Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. 2011. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин // *Химия твердого топлива*. №2. С.37-44.
- Сайт: Пермский завод сорбентов «УралХимСорб». URL: <https://uralhimsorb.ru/catalog/aktivirovannyj-ugol-v-geotkani-bony-geotekstil/bau-a-tehnicheskij/> (дата обращения: 24.11.2025).
- Сафин Р. Г., Родионов А. С., Сотников В. Г., Тимербаев Н. Ф. 2023. Моделирование процесса паровой активации углеродсодержащего сырья в технологической линии производства активированного угля // *Вестник технологического университета*. Т. 26, №12. С. 114–119.
- Теоретические и экспериментальные исследования конверсии CO₂ в синтез-газ / И. Н. Зубков, А. Н. Салиев, М. А. Тимохина, С. А. Лавренов, Т. Г. Иванова, В. А. Таранушич, Р. Е. Яковенко // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2023. № 3. С. 59–64. DOI: <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2023-3-59-64>.
- Чу К. Н., Спицын А. А., Романенко К. А., Пономарев Д. А. 2018. Парогазовая активация древесного угля из бамбука // *Химическая переработка древесины*. №4. С. 140–149.
- Щипко М. Л., Еремина А. О., Головина В. В. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края // *Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Химия*. 2008. № 1. С. 166–180. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11161486>.
- Ягодина Т.В., Зайцева Н.А. Методы очистки шахтных вод // *Сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Россия молодая»*. 2019. С. 60307. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41502357>.
- Ajay K., David D. J., Hanna M. A.. 2009. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Status of the Technology // *Energies*. No. 2. P. 556 – 581.
- Augustine Quek, Rajasekhar Balasubramanian. 2012. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 95. P. 1–13.
- Edward L. K. Mui, Danny C. K. Ko, Gordon McKay. 2004. Production of active carbons from waste tyres — a review // *Carbon* 42. P. 2789–2805
- Labaki, M., M. Jeguirim. 2017. Thermochemical conversion of waste tyres — a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* Vol. 24. P. 9962–9992.
- Piotrowska K., Kruszelnicka W., Baldowska-Witos P. [et al.]. 2019. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method // *Materials*. Vol. 12, № 24. P. 4177.

- Samar M. Mouneir, Ashraf M. El-Shamy. 2024. A review on harnessing the energy potential of pyrolysis gas from scrap tires: Challenges and opportunities for sustainable energy recovery // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. P. 1–25.
- Teng Hsisheng, Semo Micholl, Wojtowicz Morek, Bassi Lahis Rosemaig Solomon Peter R. 1995. Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products // *Jnd and Eng. Chem Res.* 34. № 9. P. 3102–3111.

References

- Ajay K., David D. J., Hanna M. A. 2009. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Status of the Technology. *Energies*, 2, 556–581.
- Augustine Quek, Rajasekhar Balasubramanian. 2012. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 95, 1–13.
- Bukharkina T. V., Verzhichinskaya S. V., Tarkhanova I. G., Konovalov A. V. 2023. Recycling of the solid residue of pyrolysis of automobile tires. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering*. 334, 8, 79–90. [In Russian]
- Chu K. N., Spitsyn A. A., Romanenko K. A., Ponomarev D. A. 2018. Combined-cycle activation of charcoal from bamboo. *Chemical processing of wood*. 4, 140–149. [In Russian]
- Edward L. K. Mui, Danny C. K. Ko, Gordon McKay. 2004. Production of active carbons from waste tyres — a review. *Carbon* 42, 2789–2805.
- General Chemistry*. Textbook for Students of Non-Chemical Specialties. Moscow: Integral-Press, 2003. 687 p. [In Russian]
- Grinenko E. V., Ryabukhin D. S., Vasiliev A. V. *Instrumental methods for the analysis of organic compounds. Infrared spectroscopy: guidelines*. St. Petersburg: SPbGLTU, 2014. 60 p. [In Russian]
- Kamaletdinov I. I. 2024. An effective and environmentally friendly system for recycling used tires using pyrolysis. *Bulletin of Science and Education*, 3–1(146), 13–15. [In Russian]
- Labaki, M., M. Jeguirim. 2017. Thermochemical conversion of waste tyres — a review. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 24, 9962–9992.
- Laptev V. A., Skurikhin V. M., Nikitin A. D., Ryzhkov A. F. 2017. Investigation of steam activation of charcoal in a reactor with external heating. *Energy and resource conservation. Energy supply. non-traditional and renewable energy sources*, 834–838. [In Russian]
- Makarov A. V. 2008. Some aspects of recycling worn-out automobile tires by pyrolysis. *Bulletin of TOGU, №1 (8)*, 247–258. [In Russian]
- Mirsalimova S. R., Salikhanov D. S., Karabaeva M. I. 2021. Study of properties and methods of activation of carbon-containing raw materials (Review). *Universum: Technical Sciences*, 4–4 (85), 24–26. [In Russian]
- Nguyen Manh Hieu. 2018. Thermal processing of rice husks to obtain activated carbon material and its hardware support. *Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences*. 190. [In Russian]
- Patent No. 2721696 C1, Russian Federation, IPC C10B 49/04, C01B 32/312. Method for processing pyrolysis coke to produce activated carbon by steam-gas activation. No. 2020109337: applied on 03. 03. 2020 / published on 21. 05. 2020 / Yurchenko Yu. F.; applicant: Yurchenko Yu. F. [In Russian]

- Perederiy M. A., Tsodikov M. V., Malikov I. N., Kurakov Yu. I. 2011. Carbon Sorbents from Tire Recycling Waste. *Solid Fuel Chemistry*, 2, 37–44. [In Russian]
- Piotrowska K., Kruszelnicka W., Baldowska-Witos P. [et al.]. 2019. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method. *Materials*, 12, № 24, 4177.
- Safin R. G., Rodionov A. S., Sotnikov V. G., Timerbaev N. F. 2023. Modeling of the process of steam activation of carbon-containing raw materials in the technological production line of activated carbon. *Bulletin of the Technological University*, 26, No. 12, 114–119. [In Russian]
- Samar M. Mounair, Ashraf M. El-Shamy. 2024. A review on harnessing the energy potential of pyrolysis gas from scrap tires: Challenges and opportunities for sustainable energy recovery. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1–25.
- Shchipko M. L., Eremina A. O., Golovina V. V. 2008. Adsorbents from Carbon-Containing Raw Materials of the Krasnoyarsk Region. *Journal of Siberian Federal University. Series: Chemistry*, 1, 166–180. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11161486>.
- Teng Hsisheng, Semo Micholl, Wojtowicz Morek, Bassi Lahis Rosemaig Solomon Peter R. 1995. Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products // *Jnd and Eng. Chem Res*, 34, 9, 3102–3111.
- Theoretical and experimental studies of CO₂ conversion into synthesis gas / I. N. Zubkov, A. N. Saliev, M. A. Timokhina, S. A. Lavrenov, T. G. Ivanova, V. A. Taranushich, and R. E. Yakovenko. 2023. *Izvestiya VUZov. North Caucasus Region. Technical Sciences*, 3, 59–64. DOI: <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2023-3-59-64>. [In Russian]
- Website: Perm Sorbent Plant «UralKhimsorb». URL: <https://uralhimsorb.ru/catalog/aktivirovannyj-ugol-v-geotkani-bony-geotekstil/bau-a-tehnicheskij>. (Accessed: 24. 11. 2025). [In Russian]
- Yagodina T. V., Zaitseva N. A. 2019. Methods of Mine Water Treatment // *Collection of Materials of the 11th All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation «Russia Young»*, 60307. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41502357>.
- Zuev M. V., Abulkhanov V. I., Gorina V. Z. 2024. Investigation of the freezing point of pyrolysis liquid // *Energy and energy conservation: Theory and practice*, 149. 1–149. 7. [In Russian]

Информация об авторах

Вероника Зиннуровна Горина, аспирант, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», Кемерово, Российская Федерация
gorinavz@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0192-530X>

Александр Романович Богомолов, доктор технических наук, профессор кафедры теплоэнергетики, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», Кемерово, Российская Федерация
barom@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4746-0106>

Константин Юрьевич Ушаков, кандидат технических наук, доцент кафедры теплоэнергетики, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», Кемерово, Российская Федерация
ushakovkju@kuzstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7232-8185>